

⑫特許公報(B2) 昭55-11708

⑬Int.Cl.<sup>9</sup>  
C 09 B 62/09

識別記号 庁内整理番号  
6859-4H

⑭⑮公告 昭和55年(1980) 3月27日

発明の数 1

(全4頁)

1

2

⑯新規アゾ染料の製法

審判 昭53-11857  
⑰特願 昭47-103778  
⑱出願 昭47(1972) 10月16日  
公開 昭49-60332

⑲昭49(1974) 6月12日

⑳発明者 池田卓雄  
茨木市桑田町2-1  
㉑発明者 波多野拓鎮  
西宮市浜甲子園3丁目8-3  
㉒発明者 野木俊輔  
豊中市曾根東町2丁目11番8-103 米

米⑰出願人 住友化学工業株式会社  
大阪市東区北浜5丁目15番地

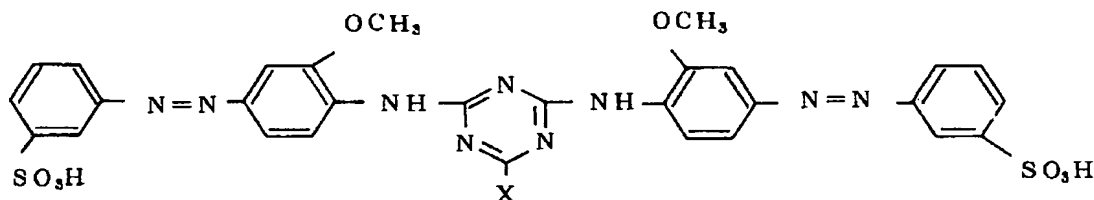
㉓代理人 弁理士 沢浦雪男

㉔引用文献

5 特公 昭33-7643(JP,B1)

㉕特許請求の範囲

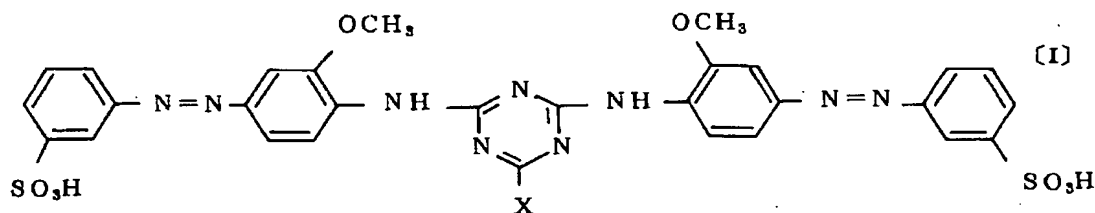
1 1モルのハロゲン化シアヌルに2モルの4-アミノ-3-メトキシアゾベンゼン-3'-スルホン酸と1モルのアルカノールアミノ類を任意の順序に反応させることを特徴とする遊離酸として下式で表わされる新規アゾ染料の製法。



(式中Xはアルカノールアミン残基を表わす)

㉖発明の詳細な説明

本発明は遊離酸として下式〔I〕で表わされる  
㉗ 新規アゾ染料の製法に関するものである。



(〔I〕式中Xはアルカノールアミン残基を表わす)

更に詳しくは1モルのハロゲン化シアヌルに2モルの4-アミノ-3-メトキシアゾベンゼン-3'-スルホン酸と1モルのアルカノールアミン

類を任意の順序に反応させることにより上記式〔I〕の染料を製造する方法である。

ここで用いられるアルカノールアミノ類としてはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、

N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、N-(2-アミノエチル)-N-(2'-ヒドロキシエチル)アミン等があげられるが、特にジエタノールアミンが好ましく用いられる。

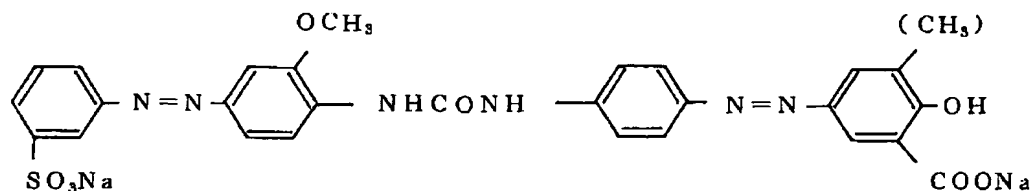
ハロゲン化シアヌルとしては臭化シアヌル、ともに塩化シアヌルが用いられる。原料の4-アミノ-3-メトキシ-アゾベンゼン-3'-スルホン酸は常法により作られる。

ハロゲン化シアヌルと3-メトキシ-4-アミノ-アゾベンゼン-3'-スルホン酸及びアルカノールアミン類との反応は水性媒体中、場合により有機溶剤の存在下に、第一次縮合は-10~20℃、第二次縮合は20~60℃、第三次縮合は60~110℃の温度域にて任意の順序にて実施される。場合により界面活性剤の添加により反応を円滑に進行させ得る。目的染料は通常、塩析等の手段により金属塩として分離され得る。また場合により反応液を噴霧乾燥して粉体を得ることも可能である。更に溶液状態で染色に供することもあり得る。またアンモニウム塩、有機アミン塩として製品にすることも可能である。

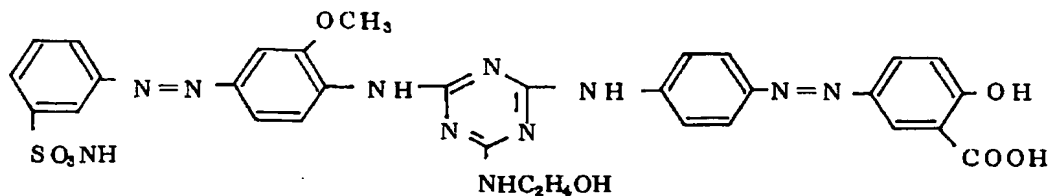
米 本発明染料は天然及び再生セルロース繊維の染色特に紙、パルプの染色に適し、耐光性に優れた黄色の染色物を与える。その染色法としては、木綿やレーヨンの場合、吸尽法やパディング法、あるいはポリエステル/綿混紡の場合一浴高温染色法が適用できる。また紙パルプの場合、パルプ溶液中に染料溶液を加え、攪拌して均一な紙状に抄紙する内添法や、抄紙された紙をサイズ剤の入った染料溶液に浸漬し、プレス乾燥するサイズプレス法等が適用できる。

従来、紙、パルプ染色用の黄色染料としては、鮮明緑黄色分野として例えばC.I.ダイレクトイエロー8(C.I.13920)またはC.I.ダイレクトイエロー27(C.I.13950)が、また赤味の黄色分野として例えばC.I.ダイレクトイエロー50(C.I.29025)またはC.I.ダイレクトイエロー12(C.I.24895)が用いられている。

さらにこれら色相の中間の分野にあるものとしては、下記の構造を有するC.I.ダイレクトイエロー44(C.I.29000)が広く用いられてきた。



しかしながら、これら公知の染料は染料水溶液の放置安定性が不良である上にパルプへの吸収が不良であり、従つて作業性が劣つたり染色廃水を必 著しく汚染するという欠点を有する。また同様の色相の染料として特公昭33-7643号公報の例3に下記の構造を有する染料



が知られているが、この染料は、吸収は良好であるが溶解性の点で劣っている。それはNHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH基を他の基たとえばN(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>2</sub>基に代えても

全く同様に劣っている。またこれらの染料は水中の鉄イオン等により変色するという重大な欠点を有している。

本発明者らは、上記欠点を有しない染料について検討を重ねたところ、ついに本発明の染料を見出した。本発明の染料は公知のものとは構造が異なり、吸収、溶解性が良好で金属イオンの影響を受けることもなく、また耐光堅牢度の優れた黄米

米色の直接染料である。

表-1に公知染料と本発明染料との性能比較例を示す。表-1から、本発明の染料が著しく優れた性能を有していることが判る。

表 - 1

性 質		本発明染料 (実施例1)	公知染料1 (C.I.ダイレクト イエロー44)	公知染料2 (特公昭33- 7643号)例3	※※※ 比較染料3
溶 解 度 (g/l)	80℃	70	100	30	50
	20℃	2.5	40	10以下	17
溶液の放置安定性 (室温)		50g/l 3日後で 変化なし	50g/l 3日後で ゲル化	30g/l 3日後で ゲル化	30g/l 3日後で ゲル化
パルプ染色時の腐 水汚染		ほとんど着色せず	かなり汚染する	ほとんど着色せず	汚 染 す る
鉄イオンの影響※		わずかに赤味変色	著しく赤暗み変色	著しく赤暗み変色	著しく赤暗味変色
耐光堅牢度 ※※		5級	4級	4-5級	3-4級

注) ※ 鉄イオン10 ppm 相当の $\text{FeCl}_3$ 添加によるパルプ染色テスト。

※※ JIS-L-1044に基づいて判定。

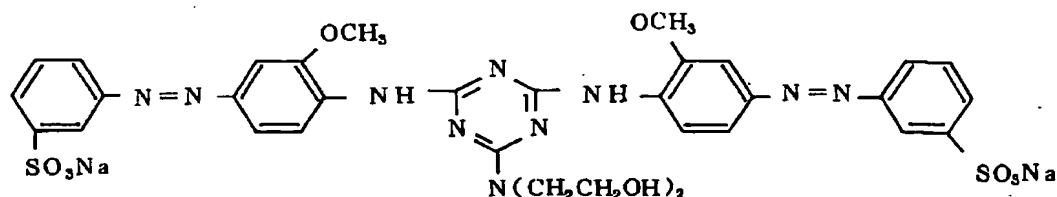
※※※ 公知染料2の $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 基を $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 基に代えた染料。

次に本発明の方法を実施例により説明する。  
文中の部は重量部を示す。

#### 実施例 1

4-アミノ-3-メトキシアゾベンゼン-3'-スルホン酸ナトリウム65.8部を水180部に溶解し、5℃において塩化シアンル18.5部を加え炭酸ナトリウムを添加しpHを6ないし7に保ち

ながら60～65℃に昇温し、同温度で2時間かきまぜる。ジエタノールアミン30部を加え還流30して反応を完結させる。食塩を加えて析出する沈澱を分別し乾燥し、褐色粉末100部を得る。この染料は下式に該当しセルロース繊維を黄色に染色する。



#### 実施例 2

実施例1のジエタノールアミン30部の代わり

にモノエタノールアミン18部を用いて他は同様に実施した。褐色粉体100部を得た。この染料

7

も実施例1の染料と近似の染色性を示した。

#### 実施例 3

実施例1のジエタノールアミン30部の代わりにジプロパノールアミン40部を用いて他は同様に実施した。褐色粉体103部を得た。この染料は、セルロースを鮮明な黄色に染色した。

#### 染色例 1

実施例1で得られた染料0.05部を250部の水に溶解した溶液中にビスコースレーヨン糸5部を繰り入れ、温度を85℃に昇温し、10分後に無水芒硝を0.5部加え35分染色後、染め糸を水洗すると鮮明な黄染色物を得る。

#### 染色例 2

実施例1で得られた染料0.05部、スミカロンイエローSE-5G(住友化学社製)0.1部、スミボンTF0.25部および無水芒硝0.5部を水

8

250部に溶解したところへポリエステル/レーヨン混紡糸5部を繰り入れ、20分で90℃に昇温し、更に40分かけて130℃まで昇温する。この温度で60分染色後90℃まで徐冷し、この温度で20分保つた後染色物を取り出し水洗、乾燥するとポリエステル、レーヨン側ともに鮮明な黄色に染色される。

#### 染色例 3

10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000

10 20 g/lのバルブ溶液500部の中へ実施例1で得られた染料0.1部を入れ10分間良く攪拌した後サイズバインE(荒川林産社製)0.33部を入れ、更に10分後、結晶硫酸アルミ0.3部を添加し、20分攪拌を続けて染色する。これを抄紙すると鮮明な黄色の紙を得る。